

日 本 国 特 許
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

2A

JC813 U.S. PTO
09/618152



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 7月16日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第202767号

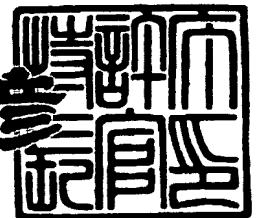
出 願 人
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2000年 3月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3019519

【書類名】 特許願

【整理番号】 FF826001Y

【提出日】 平成11年 7月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G11B 5/85

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 臼杵 一幸

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 片山 和俊

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100091971

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 米澤 明

【選任した代理人】

 【識別番号】 100088041

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 阿部 龍吉

【選任した代理人】

 【識別番号】 100092495

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 蛭川 昌信

【選任した代理人】

【識別番号】 100092509

【弁理士】

【氏名又は名称】 白井 博樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100095120

【弁理士】

【氏名又は名称】 内田 亘彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100095980

【弁理士】

【氏名又は名称】 菅井 英雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100094787

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 健二

【選任した代理人】

【識別番号】 100097777

【弁理士】

【氏名又は名称】 荻澤 弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014845

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800695

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性支持体の少なくとも一方の面に磁性膜、保護膜、潤滑膜を積層した構成の磁気記録媒体において、保護膜は水素、窒素、希ガス元素を含有する炭素膜から構成されたことを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 保護膜の窒素含有率が 0.5～8.0 at m%、希ガス元素含有率が 0.5～1.2 at m%であることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】 保護膜の炭素含有率が 60～70 at m%、水素含有率が 25～35 at m%であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の磁気記録媒体。

【請求項 4】 非磁性支持体が可撓性の高分子フィルムであることを特徴とする請求項 1～3 記載の磁気記録媒体。

【請求項 5】 磁気記録媒体の製造方法において、非磁性支持体の少なくとも一方の面に磁性膜をスパッタリング法で作製した後、この磁性膜に負バイアスを印加した状態で、炭化水素、窒素、希ガス類元素の混合ガスを原料としたプラズマ CVD 法によって磁性膜表面に、水素、窒素、希ガスを含有する炭素膜を作製し、さらにこの表面に潤滑膜を作製することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は面記録密度の高い磁気記録媒体およびその製造方法に関し、摩擦係数が低く、耐摩耗性に優れる保護膜を形成することにより、走行耐久性に優れた磁気記録媒体を製造することに関する。中でも特に磁性膜をスパッタリング法で形成する金属薄膜型フロッピーディスクに関する。

【0002】

【従来の技術】

磁気テープ、ハードディスク等の磁気記録媒体においては、スパッタリング法や蒸着法等の真空成膜法によって作製した強磁性金属薄膜を記録層とする蒸着テープや薄膜型ハードディスク等の磁気記録媒体が実用化されている。このような磁気記録媒体では、高い磁気エネルギーが容易に得られ、さらに非磁性基板の表面を平滑にすることによって平滑な表面性を容易に達成できるため、スペーシングロスが少なく、高い電磁変換特性を有する特徴があるため、高密度記録材料に適している。特に、スパッタリング法は蒸着法よりさらに磁気エネルギーを高めることができるため、ハードディスクのような高い面記録密度が要求される媒体に採用されている。

【 0 0 0 3 】

一方、フロッピーディスク型の磁気記録媒体はハードディスクと比較して、対衝撃性に優れ、低コストであるために 2 H D クラスを中心に非常に広く使用されている。また、本出願人は、下層塗布層上に薄層の磁性層を塗布法で作製した 3 . 5 インチのフロッピーディスク 1 枚当たり 1 0 0 M B を超える高記録密度の磁気記録媒体を提供している。このフロッピーディスクシステムは 3 0 0 0 r p m 程度の高速で記録再生を行うものであり、ハードディスク並みの転送速度を達成している。しかしながら、その記録密度は未だハードディスクの 1 / 1 0 以下である。これはハードディスクのように磁性膜をスパッタリング法で作製しようとする試みは多数報告されているものの、未だ実用化には至っていないことが大きな要因である。

これには様々な理由があるが、その理由の一つにこのようなフロッピーディスクでは十分な走行耐久性を確保し、実用信頼性を得ることが困難であることが挙げられる。

【 0 0 0 4 】

スパッタリング法で磁性膜を作製するフロッピーディスクが従来の塗布法で作製されるフロッピーディスクよりも耐久性を確保するのが困難である理由は、塗布法で作製されるフロッピーディスクは磁性膜中に磁性粒子の他に硬質微粒子や潤滑剤を含有しているため潤滑性と耐摩耗性に優れるのに対し、スパッタリング法で作製されるフロッピーディスクの場合は磁性膜が摩耗しやすい金属薄膜であ

るためである。

【0005】

そこで、従来からハードディスクと同様に磁性膜上に耐摩耗性の保護膜、さらにその上に潤滑膜を形成し、潤滑性と耐摩耗性を高める検討が行われている。しかしながら、フロッピーディスクではこのようなハードディスクと同様な保護膜や潤滑膜を形成しても、走行耐久性を向上させる効果は有るものの、必ずしも十分な実用信頼性を得ることができていない。これは、ハードディスクはディスクの回転数を増加させるとヘッドに働く浮上力の効果でヘッドが浮上し、ヘッドとハードディスクが接触しない状態で使用されるのに対し、フロッピーディスクではディスクの回転数を増加させてもディスクの振動（面ぶれ）が大きいため、ヘッドが安定に浮上することができず、高速回転時においてもヘッドとフロッピーディスクが頻繁に接触してしまうためである。

【0006】

したがって、フロッピーディスクで走行耐久性を高め、実用信頼性を確保するためには、

- (1) 潤滑性に優れる潤滑膜
- (2) 耐摩耗性に優れる保護膜
- (3) ヘッドとディスクが接触しても高い摩擦力を発生させない制御された表面粗さ
- (4) 接触の頻度を少なくするための少ない面ぶれ

が必要となる。特に潤滑膜と保護膜はハードディスクで使用されるものより接触状態における耐久性が高いものが要求される。

【0007】

耐摩耗性に優れる保護膜としてはハードディスクや蒸着型ビデオテープの保護膜として使用されているダイヤモンドライクカーボン（いわゆるDLC）と呼ばれる炭素と水素からなる非晶質炭素膜が最も一般的である。DLCは作製が比較的容易であり、硬質、かつ摩擦力が低く、焼き付きを生じにくい等の優れた特徴を有している。

【0008】

しかしながら、一般的なDLCをフロッピーディスク用の保護膜として用いても十分な耐久性が得られないことがわかった。これはDLCを保護膜とした場合、ヘッドとディスクが繰り返し接触することによって、徐々に摩擦力が上昇し、DLC膜の破壊または磁性膜の破壊が発生し、スクラッチに至るものと考えられる。

【0009】

摩擦力の上昇を抑制するためには潤滑剤の構造および潤滑剤と保護膜の吸着性、保護膜の表面処理、保護膜の特性などの様々な改良法が考えられるが、潤滑剤や保護膜が多少消耗、摩耗しても低い摩擦力を維持するためには保護膜自体の摩擦係数低減が最も有効な手法であると考えられる。

【0010】

保護膜を改質する方法としては、DLCの炭素、水素に加え第3の元素を添加する方法があり、なかでも窒素を添加する窒素添加DLCは摩擦力を低減させることが提案されている。例えば特開平1-320622号公報には、窒素を5原子%ないし15原子を含有した保護膜が記載されており、特開平6-333231号公報には、水素、窒素を含有した保護膜と極性基を有する潤滑剤層を設けることが記載されており、また、特開平7-334830号公報には、窒素を含有するDLC膜を保護膜とすることが記載されており、特開平8-106629号公報には、窒素原子の表面密度の割合を特定した炭素保護膜が記載されている。

【0011】

また、特開平9-288818号公報には、窒素を含有した10~20nmの厚さの炭素保護膜を設けることが記載されており、また、特開平10-143836号公報には、炭素保護膜中の窒素濃度を厚さ方向に変化させるとともに特定の化学構造の物質を潤滑剤とすることが記載されている。さらに米国特許第5776602号明細書には、特定の範囲のラマンスペクトルを有する窒素含有炭素保護膜が記載されており、また欧州特許第54720号には、水素、窒素を含む厚さが20nmよりも薄い炭素保護膜を設けることが記載されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、フロッピーディスクの保護膜において、DLCに窒素を添加すると多くの場合、確かに摩擦係数は低減するものの、走行耐久性は逆に低下してしまうことが多いことがわかった。これは作製条件や窒素含有率の違いによって摩擦係数は低減するものの、硬度が低下し、十分な耐摩耗性が得られないためと考えられる。

【0013】

通常、DLCに窒素を添加すると窒素添加量の増加に伴い摩擦力は徐々に低下（良化）し、逆に硬度は徐々に低下（悪化）してしまう。したがって、フロッピーディスクのような厳しい摺動条件において十分な走行耐久性を確保するためには、十分な硬度と摩擦係数を両立するための適切な組成および構造の保護膜を作製しなければならない。このような課題に対し、硬質のDLC上に比較的軟質の窒素添加DLCを積層する方法も提案されているが、製造工程が複雑になるなどの問題があった。

本発明は高い硬度と低い摩擦係数を両立する保護膜を作製し、フロッピーディスクのような厳しい摺動条件下で使用される場合においても、十分な走行耐久性を有する磁気記録媒体を提供しようとするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、非磁性支持体の少なくとも一方の面に磁性膜、保護膜、潤滑膜を積層した構成の磁気記録媒体において、保護膜は水素、窒素、希ガス元素を含有する炭素膜から構成された磁気記録媒体である。

保護膜の窒素含有率が0.5～8.0atm%、希ガス元素含有率が0.5～1.2atm%である前記の磁気記録媒体である。

また、保護膜の炭素含有率が60～70atm%、水素含有率が25～35atm%である前記の磁気記録媒体である。

非磁性支持体が可撓性の高分子フィルムである前記の磁気記録媒体である。

非磁性支持体の少なくとも一方に磁性膜をスパッタリング法で作製した後、この磁性膜に負バイアスを印加した状態で、炭化水素、窒素、希ガス類元素の混合ガスを原料としたプラズマCVD法によって磁性膜表面に、水素、窒素、希ガス

を含有する炭素膜を作製し、さらにこの表面に潤滑膜を作製する磁気記録媒体の製造方法である。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の磁気記録媒体の保護膜は炭素、水素、窒素、希ガス類元素より構成され、窒素の含有率が0.5～8.0atm%、希ガス類元素の含有率が0.5～1.2atm%の比率で構成されるものである。また、さらに、炭素の含有率が60～70atm%、水素の含有率が25～35atm%の比率で構成されるものである。この、各元素の含有率によって初めて硬度と摩擦係数を十分なレベルで両立できるものである。これらの元素含有率はラザフォード後方散乱法などの既知の手法によって測定することができる。

【0016】

窒素はこれより少ないと、摩擦係数が増加し、これより多いと硬度が著しく低下する。より、好ましい含有率は2～5atm%である。希ガス類元素はこれより少ないと硬度が低下し、これより多いと内部応力が高くなって、膜の剥離を起こしやすくなる。より、好ましい含有率は0.5～1.0atm%である。炭素はこれより少なくても多くても硬度が低下する。より、好ましい含有率は64～67atm%である。水素はこれより少ないと硬度が低下し、多いと摩擦係数が増加する。より、好ましい含有率は28～33atm%である。

【0017】

本発明の特徴は高い硬度と低い摩擦係数を両立できることである。硬度は実際に保護膜として使用するような薄膜では下地基材の影響を強く受けるため、正確に測定することができない。そこで、一般的には単結晶シリコン基板などの均一である程度硬質な基板上に0.1～1 μ m程度の膜厚で保護膜を作製し、AFMを応用した微小硬度計を用いて押し込み深さが膜厚の1/5以下となるような条件で硬度を測定する。たとえば、このような微小硬度計の例としては、2枚の電極板の中間に圧子を取り付けられたピックアップ電極が置かれており、電極の動きに伴う静電容量の変化を用いて、力と変位を非常に高感度に検出する方法で測定する方法があげられる。以下より、具体的に微小硬度測定装置(HYSITR

ON社製 TRIBOSCOPE) を用いて測定する方法について述べる。ダイヤモンド圧子は先端稜角90度、先端曲率半径35~50nmの三角錘型で、保護層に直角に当て、最大荷重 $P=600\mu\text{N}$ まで徐々に印加し、最大荷重到達後に荷重を0にまで徐々に戻す。

【0018】

この時の最大荷重 P を圧子接触部の投影面積 A で除した値 P/A を硬度として算出する。圧子接触部の投影面積 A は、押し込み試験によって得られた深さ-荷重曲線のうち、徐荷曲線の初期30%を直線に近似して外挿、深さ軸と交差する点を圧子接触部の接触深さ h とし、圧子の形状より h の関数として求められる。なお、標準試料として、熔融石英を押し込んだ結果得られる硬さが8~10GPaとなるよう、事前に装置を校正して測定した。本発明の保護膜はこのような測定法で測定した場合の硬度が30~40GPaであり、反応性スパッタリング法で作製した炭素、水素、窒素よりなる保護膜の硬度20~30GPaより著しく高いことが特徴である。

【0019】

一方、摩擦係数は磁気記録媒体の形態で測定することができる。測定は実際の磁気ヘッドとの摩擦力を測定してもよいし、代用評価としてボールオンディスク、ピンオンディスクの形態で測定してもよい。特に、本発明の効果が現れるのは、1カ所を繰り返し摺動した場合の摩擦係数であり、一般的なDLC膜が繰り返し摺動で徐々に摩擦力が上昇し、スクラッチが発生するような摺動条件でも長期間に渡って低い摩擦力を維持することができる。また、摩擦係数が低い窒素含有率の高い保護膜が徐々に磨耗してしまう条件でも本発明の保護膜はほとんど磨耗が観察されない。

【0020】

本発明の磁気記録媒体の保護膜は、非磁性支持体の少なくとも一方に磁性膜をスパッタリング法で作製した後、この磁性膜に負バイアスを印加した状態で、炭化水素、窒素または希ガスの混合ガスを原料としたプラズマCVD法によって磁性膜表面に主に炭素、水素、窒素、希ガスより構成された保護膜を作製し、さらにこの表面に潤滑膜を作製することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法によっ

て作製できる。本方法で作製した保護膜は、反応性スパッタリングで作製した同様な保護層より高硬度であり、磁気記録媒体の走行耐久性を著しく向上させることができる。

【0021】

本発明の製造方法では磁性膜に負バイアスを印加することで、反応ガス中の炭化水素が分解して生成する水素イオンおよび希ガスイオンによるエッチング効果を高めているため、硬質のDLCを作製できる。磁性膜に印加するバイアスは装置によって変化するため、いちがいには決まらないが、 -100 V から -500 V 程度である。印加するバイアスには最適値があり、バイアスが高すぎると保護膜中の希ガス含有率が高くなり、保護膜の内部応力が高くなり、膜の剥離を起こしやすくなる。逆にバイアスが低すぎると、エッチング効果が低くなるため、膜中の水素および窒素の含有率が高くなり、硬度が著しく低下する。また、プラズマを挟んで基板と対向する位置に正バイアスを印加してバイアス勾配を高めるとさらにバイアス印加の効果が得やすくなる。

【0022】

本発明の保護膜を作製する際に使用する原料ガスは、エチレン、アセチレン、メタン、エタン、ベンゼン、トルエンなどの炭素と水素からなる炭化水素類と窒素およびアルゴン、ヘリウムなどの希ガスの混合ガスを用いる。炭化水素ガスの炭素と水素の含有率は保護膜の特性に大きく影響する。例えばメタンのように炭素に対する水素の比率が高いと膜中の水素含有率が高くなり、硬度が十分に高くない場合がある。逆にアセチレンのように炭素に対する水素の比率が低いと窒素含有率が高すぎる、または膜の有機性が高い等の理由により硬度が十分に上がらない場合がある。したがって、好ましくはエチレンのように水素／炭素比が $2/1$ 程度の原料である。原料の混合比は炭化水素／窒素比で $5/5 \sim 9/1$ 程度が好ましい。これより炭化水素が多いと窒素含有率が低くなり、摩擦係数の低減効果が小さくなる。また、これより窒素が多いと窒素含有率が高くなり、硬度が低下する。さらに（炭化水素＋窒素）／希ガス比は $1/1 \sim 1/3$ 程度が好ましく、これより希ガスが少ないとエッチング効果が低くなり、硬度が十分に上がらず、これより希ガスが多いと、膜中の希ガス含有率が高くなり、膜の剥離が起

こりやすくなる。使用できる希ガスはヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンなどがあげられるが、好ましくはアルゴン、ネオン、ヘリウム、さらに好ましくはアルゴンである。

本発明におけるプラズマ発生の方法は特に限定されず、高周波プラズマ、ECRプラズマなどを使用できる。

【0023】

図1は高周波プラズマを利用したCVD装置の一例を説明する図である。

表面に金属薄膜1を形成した支持体2は、ロール3から巻き出され、パスローラ4によってバイアス電源5からバイアス電圧が金属薄膜1に給電される。

一方、炭化水素、窒素、希ガス等を含有する原料気体6は、高周波電源7から印加された電圧によって発生したプラズマによって、成膜ロール8上の金属薄膜上に窒素、希ガスを含有した炭素保護膜9を形成され、巻き取りロール10に巻き取られる。

成膜時には、保護膜を形成する際の基板温度は高温にするより室温の方が若干硬度が高くなり、また基板に熱による損傷を与えにくいため好ましい。

本発明の保護膜は磁性膜に対する密着性に優れるが、保護膜を作製する前に磁性膜表面を希ガスや水素ガスによるグロー処理などによってクリーニングすることでたかい密着性を確保することができる。また、磁性膜表面にシリコン中間層を作製すると密着性をさらに高めることができる。

【0024】

以上のような作製法で得られた本発明の保護膜は非常に硬質なDLC（非晶質水素化炭素膜）の水素の一部を窒素で置換した構造と考えられる。膜の基本構造がDLCと同じであることはラマン分光法によって知ることができる。DLC膜のラマンスペクトルを調べるとラマンシフト $1000\sim1800\text{ cm}^{-1}$ にブロードなピークが観察され、このピークは 1540 cm^{-1} にGピークと言われる主ピーク、 1390 cm^{-1} にDピークといわれるショルダーからなることが知られている。本発明の保護膜のラマンスペクトルも前述のDLCのラマンスペクトルと同様のスペクトルを示す。 sp^3 構造と sp^2 構造の比率が反映されると言われている $|d|/1g$ 比は本発明の保護膜では1.10～1.60、 sp 結晶子サイズ

が反映されると言われるGピーク保護波数は $1540 \sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ と一般的な数値である。一方、膜の有機性が反映されると言われるバックグラウンドを含んだGピーク強度Bとバックグラウンドを含まないGピーク強度Aの比 B/A は $1.20 \sim 1.25$ と低く、有機性は低い。

【0025】

本発明の保護膜において窒素は主に sp^3 または sp^2 炭素と結合しており、安定な状態で膜中に存在することがX線光電子分光分析装置(ESCA XPS)およびFT-IR法によって確認されている。スパッタリング法で作製した窒素含有率 $20 \text{ at.}\%$ 以上の膜にみられる $C \equiv N$ 結合は検出限界以下であり、このような結合では存在しないものと考えられる。

本発明の保護膜の密度は $1.7 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ と高く緻密である。密度はラザフォード後方散乱法の原子数密度から求めることができる。

【0026】

本発明の保護膜は膜厚 $3 \sim 20 \text{ nm}$ で使用することが好ましい。膜厚がこれより薄いと保護膜としての効果が現れず、これより厚いと磁気的なスペーシングにより磁気記録媒体としての電磁変換特性が低下するので好ましくない。また本発明の保護膜は一般的な反応性スパッタリング法によって作製される保護膜より、 10 nm 以下の薄膜での耐久性に優れるという特徴を有する。

【0027】

以降はフロッピーディスクにおける好ましい実施形態について記載するが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、非磁性支持体としてはハードディスクの形態で使用する場合には円盤状のアルミニウム、ガラス、カーボン、シリコン、ポリカーボネートなどの基板が使用できる。またビデオテープなどのテープの形態として使用する場合にはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム等の厚み $3 \sim 20 \mu\text{m}$ の可撓性高分子フィルムが使用できる。

【0028】

フロッピーディスクの形態として使用する場合にはポリイミド、ポリアミド、

ポリエチレンナフタレートなどの厚さ20～100 μ mの可撓性高分子フィルムが使用できる。高い電磁変換特性を確保するために磁性膜面の表面粗さはR_aで2nm以下であり最大表面粗さR_{max}は60nm以下が好ましい。

【0029】

しかしポリイミドフィルムまたはアラミドフィルムの磁性膜面の表面性が上記のフィルムほど平滑でない場合はフィルムの磁性膜面にまず平滑化を目的とした下塗り膜を作製する必要がある。この場合、下塗り膜の素材としては平滑化効果が高い、熱硬化型イミドや熱硬化型シリコン樹脂を用いることが好ましい。この下塗り膜の厚みとしては0.1～3 μ mが好ましい。熱硬化性樹脂は例えばエポキシ基を有するシランカップリング剤や熱硬化性イミドを含有するモノマーを塗布した後、熱硬化させる方法によって作製できる。

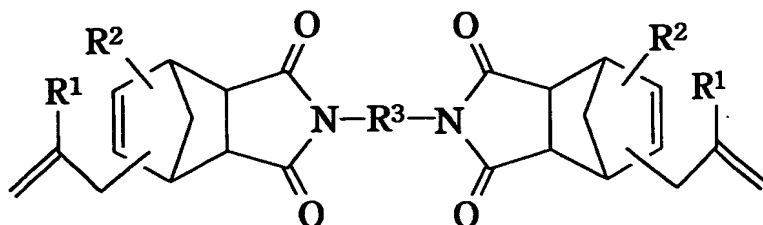
【0030】

この熱硬化性イミドは分子内にイミド構造と重合可能な末端基を有するモノマーを指す。このモノマーは加熱によって重合し、ポリイミド構造となるため耐熱性に優れる。この熱可塑性イミドは接着前はモノマーの状態であるため、溶解できる溶剤の種類が多く、多くの一般的な溶剤に可溶である。このため溶剤の乾燥が容易である。さらに溶液粘度が低く、精密な濾過が可能であるため、異物の混入も少ない。この様な熱硬化型イミドとしては例えば下記化学式1で表されるビスアリルナジイミドが特に有効である。

【0031】

【化1】

化学式1



【0032】

ただし、R¹、R²は独立に選択された水素またはメチル基、

R^3 は脂肪族または芳香族の炭化水素基等の2価の連結基である。

化学式1で示される化合物において R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に選択される水素またはメチル基、 R^3 は脂肪族、芳香族等の2価の連結基であり、例えば、直鎖または分岐構造のアルキレン基およびアルケニル基、シクロアルキレン基、アルキレン基を有するシクロアルキレン基、芳香族基、アルキレン基を有する芳香族基、ポリオキシアルキレン基、カルボニル基、エーテル基等などがあげられる。

【0033】

このような化合物は特開昭59-80662号公報、特開昭60-178862号公報、特開昭61-18761号公報、特開昭63-170358号公報、特開平7-53516号公報などに記載されている公知の合成法で合成された公知の化合物を使用することができる。このような化合物は丸善石油化学社からBANIシリーズ、ANIシリーズとして市販されている。

【0034】

また公知のとおり、媒体表面に高さが非常に低い微小突起を設けることによって、媒体と摺動部材との真実接触面積を低減し、摺動特性を改善することができるため、フィルムの磁性膜面には微小突起構造を有するものが特に好ましい。このような微小突起構造を作製する方法としては球状シリカ粒子を塗布する方法、エマルジョンを塗布して有機物の突起を形成する方法などが使用できるが、耐熱性を確保するためシリカ粒子が好ましい。また突起をフィルム表面に固定するためにバインダーを用いることも可能であるが、耐熱性を確保するため、十分な耐熱性を有する樹脂が好ましく、このような素材としては熱硬化性イミドや熱硬化性シリコン樹脂を用いることが特に好ましい。微小突起の高さは5～60nm、好ましくは10～30nmであり、その密度は0.1～100個/ μm^2 、好ましくは1～30個/ μm^2 である。微小突起の高さが高すぎると記録再生ヘッドと媒体のスペーシングによって電磁変換特性が劣化し、微小突起が低すぎると摺動特性の改善効果が少なくなる。微小突起の密度が少なすぎると摺動特性の改善効果が少なくなり、多すぎると凝集粒子の増加によって高い突起が増加して電磁変換特性が劣化する。またバインダーの塗膜厚みは20nm以下が好ましい。バインダーが厚すぎると乾燥後にフィルム裏面と接着（ブロッキング）を生

じる場合がある。

【0035】

本発明の磁気記録媒体における磁性層となる強磁性金属薄膜は従来より公知のスパッタリング膜が使用できる。

組成としてはコバルトを主体とした従来より公知の金属または合金が挙げられ、具体的にはCo-Cr、Co-Ni-Cr、Co-Cr-Ta、Co-Cr-Pt、Co-Cr-Ta-Pt、Co-Cr-Pt-Si、Co-Cr-Pt-B等が使用できる。特に電磁変換特性を改善するためにCo-Cr-Pt、Co-Cr-Pt-Taが好ましい。磁性層の厚みは10～30nmとするのが望ましい。またこの場合磁性膜の静磁気特性を改善するための下地膜を設けることが好ましく、この下地膜の組成としては従来より公知の金属または合金などがあげられ、具体的にはCr、V、Ti、Ta、W、Si等またはこれらの合金が使用でき、中でもCr、Cr-Ti、Cr-Vが特に好ましい。この下地膜の厚みとしては5nm～50nmであり、好ましくは10nm～30nmである。さらに下地膜の結晶配向性を制御するために、下地膜の下にシード層を用いることが好ましく、具体的にはTa、Mo、W、V、Zr、Cr、Rh、Hf、Nb、Mn、Ni、Al、Ru、Tiまたはこれらの合金、特に好ましくはTa、Cr、Tiまたはこれらの合金であり、この厚みは15～60nmである。またスパッタリング法で磁性膜を作製する場合には、基板を加熱した状態で成膜する事が好ましく、そのときの温度は200℃前後である。

【0036】

本発明の磁気記録媒体において、走行耐久性および耐食性を改善するため、上記保護膜上に潤滑膜や防錆剤を作製する必要がある。

潤滑剤としては公知の炭化水素系潤滑剤、フッ素系潤滑剤、極圧添加剤などが使用できる。炭化水素系潤滑剤としてはステアリン酸、オレイン酸等のカルボン酸類、ステアリン酸ブチル等のエステル類、オクタデシルスルホン酸等のスルホン酸類、リン酸モノオクタデシル等のリン酸エステル類、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等のアルコール類、ステアリン酸アミド等のカルボン酸アミド類、ステアリルアミン等のアミン類などが挙げられる。

【0037】

フッ素系潤滑剤としては上記炭化水素系潤滑剤のアルキル基の一部または全部をフルオロアルキル基もしくはパーフルオロポリエーテル基で置換した潤滑剤が挙げられる。パーフルオロポリエーテル基としてはパーフルオロメチレンオキシド重合体、パーフルオロエチレンオキシド重合体、パーフルオロ-*n*-プロピレンオキシド重合体 ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$)_{*n*}、パーフルオロイソプロピレンオキシド重合体 ($\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}$)_{*n*} またはこれらの共重合体等である。またフォホスファゼン環にフッ素またはフッ素化アルキル基を導入した化合物も熱的、化学的に安定であり、使用できる。

【0038】

極圧添加剤としてはリン酸トリラウリル等のリン酸エステル類、亜リン酸トリラウリル等の亜リン酸エステル類、トリチオ亜リン酸トリラウリル等のチオ亜リン酸エステルやチオリン酸エステル類、二硫化ジベンジル等のイオウ系極圧剤などが挙げられる。

【0039】

上記潤滑剤は単独もしくは複数を併用して使用される。これらの潤滑剤を保護膜上に付与する方法としては潤滑剤を有機溶剤に溶解し、ワイヤーバー法、グラビア法、スピンコート法、ディップコート法等で塗布するか、真空蒸着法によって付着させればよい。

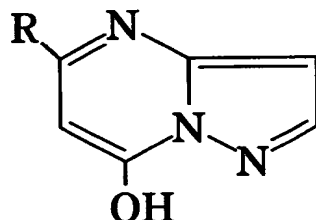
潤滑剤の塗布量としては $1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、 $2 \sim 20 \text{ mg/m}^2$ が特に好ましい。

【0040】

本発明で可以使用できる防錆剤としてはベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、プリン、ピリミジン等の窒素含有複素環類およびこれらの母核にアルキル側鎖等を導入した誘導体、ベンゾチアゾール、2-メルカプトンベンゾチアゾール、テトラザインデン環化合物、チオウラシル化合物等の窒素および硫黄含有複素環類およびこの誘導体等が挙げられる。このような目的で使用可能なテトラザインデン環化合物には、下記に示すものが挙げられる。

【0041】

【化2】



【0042】

ここで、Rには、アルキル基、アルコキシ基、アルキルアミド基から選ばれる炭化水素基である。

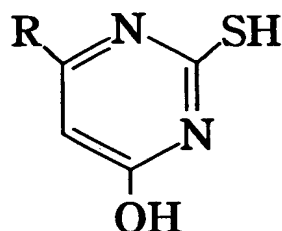
特に好ましくは、炭素数3以上20以下であり、アルコキシの場合には ROCOCH_2 のRは、 C_3H_7 、 C_6H_{13} 、フェニル、またアルキル基の場合には、 C_6H_{13} 、 C_9H_{19} 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ が挙げられ、アルキルアミドの場合には RNHCOCH_2 のRはフェニル、 C_3H_7 が挙げられる。

【0043】

また、チオウラシル環化合物には、下記に示すものが挙げられる。

【0044】

【化3】



【0045】

ここで、Rは、上記したテトラザインデン環化合物におけるものと同様のものから選ばれる。

【0046】

本発明の媒体をフロッピーディスクとして使用する場合にはディスクを公知の通りカートリッジに組み込んだ状態で使用する。カートリッジ外部からの汚れの

付着を防止するだけでなく、フロッピーディスクの回転安定性を確保する上で非常に重要である。

【0047】

【実施例】

以下に実施例を示し本発明を説明する。

実施例 1～14、比較例 1～5

(摺動特性評価用ハードディスクの作製)

表面が鏡面研磨されたハードディスク用アルミニウム基板の表面をアルゴングローで清浄化した後、このアルミニウム基板上に、Cr-Ti 下地層、Co-Cr-Pt 磁性層を形成し、さらにこの上に表 1 記載の成膜条件で実施例 1～14、比較例 1～5 は高周波プラズマ CVD 法によって、比較例 6、7 はグラファイトをターゲットとした反応性スパッタリング法で、それぞれ厚み 20 nm の保護膜を成膜した。次にこの保護膜上にパーフルオロポリエーテル系潤滑剤（アウジモント社製 FOMBLIN Z-DOL）とフッ素を導入したホスファゼン環化合物（ダウケミカル社製 X-1P）をフッ素系溶剤（住友 3M 社製 HFE-7200）に溶解した溶液を細孔径 0.1 μ m のフィルターで濾過した後、ディップコート法で塗布して厚み 1 nm の潤滑膜を作製した。

【0048】

(摺動特性評価用フロッピーディスク)

両面の最大突起粗さが 200 nm、厚み 75 μ m のポリイミドフィルムの両面に熱硬化型イミド樹脂（丸善石油化学社製 BAN1-NB）をエタノールとシクロヘキサノンの混合溶剤に溶解した溶液を細孔径 0.1 μ m のメンブランフィルターで濾過した後、ディップコート法で塗布し、250℃で 12 時間加熱し、下塗り膜を作製した。さらにこの上にシクロヘキサノンに分散した粒子径 18 nm のオルガノシリカゾルをディップコート法で塗布した後、250℃で 1 時間乾燥して、下塗り膜表面に微小突起を形成した。この微小突起の密度は 10 個/ μ m² であった。次にこの支持体をホルダーに挟み込んだ状態で磁性膜形成用のスパッタリング装置に設置し、支持体を 200℃に加熱した後、直流マグネトロンスパッタリング法で Cr-Ti 下地膜を 30 nm の厚さに成膜し、引き続き C

o-Cr-Pt 磁性膜を 25 nm 成膜した。この下地膜、磁性膜は支持体の両面に対して成膜した。さらにこの磁性膜表面をアルゴングロー放電によって清浄化した後、この上に表 1 記載の成膜条件で実施例 1～14、比較例 1～5 は高周波プラズマ CVD 法によって、比較例 6、7 はグラファイトをターゲットとした反応性スパッタリング法で、それぞれ厚み 20 nm の保護膜を成膜した。次にこの試料をホルダーから取り出し、保護膜上にパーフルオロポリエーテル系潤滑剤（アウジモント社製 FOMBLIN Z-DOL）とフッ素を導入したホスファゼン環化合物（ダウケミカル社製 X-1P）をフッ素系溶剤（住友 3M 社製 HFE-7200）に溶解した溶液を細孔径 0.1 μ m のフィルターで濾過した後、ディップコート法で塗布して厚み 1 nm の潤滑膜を作製した。そしてこの試料を 3.7 インチの磁気ディスク形状に打ち抜き、カートリッジに組み込んでフロッピーディスクを作製した。

【0049】

（硬度測定用試料）

鏡面研磨された単結晶シリコン基板をアルゴングローで清浄化した後、表面に表 1 記載の成膜条件で実施例 1～14、比較例 1～5、高周波プラズマ CVD 法によって、比較例 6、7 はグラファイトをターゲットとした反応性スパッタリング法で、それぞれ厚みが 0.15 μ m となる様に保護膜を形成した。

作製した試料は以下の観点から評価を行った。結果を表 2 に示した。

【0050】

（評価方法）

（1）ボールオンディスク試験による摩擦係数、耐久性の評価

実施例 1～10、比較例 1～5 について摺動子として直径 1/4 インチの Al_2O_3-TiC ボールを用いたボールオンディスク試験を行った。加重は 10 gf、測定半径位置は 30 mm、ディスク回転数は 60 rpm とした。試験中摺動子に加わる摩擦力を歪みゲージで測定し、摩擦係数を求めた。摩擦係数が 0.5 を超えた時点で試験終了とし、最大 300 分まで試験を行った。試験環境は 23℃ 50% とした。測定結果を BOD1 とし、時間を分を単位として表した。また 10 gf で 300 分以上の耐久性を示した試料は加重 20 gf についても同様に

試験し、BOD 2として同様に表した。

(2) CSS試験による耐久性評価

実施例 1～10、比較例 1～5について、磁気ヘッドを搭載したテーパフラット型 Al_2O_3-TiC スライダーを用いてハードディスク等に要求される CSS 試験、すなわち密着状態で回転を停止した後に回転を密着状態で回転を開始するコンタクトストップとスタートによる試験を行った。CSS サイクルは 0～3000 rpm 加速 3 秒、3000 rpm 維持：10 秒、3000～0 rpm 減速 3 秒、静止 3 秒を 1 サイクルとし、10000 サイクルまで試験を行った。加重は 5 gf、測定半径位置は 35 mm とした。試験中摺動子にかかる摩擦力を歪みゲージで測定し、減速時の摩擦力が 5 gf を越えたサイクル数で耐久性を評価した。評価環境は 23℃ 50% とした。

表において、測定結果のサイクル数を 1000 分の 1 を記載した。

(3) フロッピーディスクドライブによる固定トラック耐久試験

実施例 11～20、比較例 6～10 のフロッピーディスクについてフロッピーディスクドライブ：(富士写真フイルム社製 Zip ドライブを用いた走行耐久試験を行った。ヘッドを半径 20 mm の位置に固定し、ディスクの両面について 8 MHz の信号の記録一再生を 1 分の周期で繰り返し、再生出力が初期出力の -6 dB に減衰するまでの時間を評価した。試験は最大 300 時間まで行った。環境は 23℃ 50% RH とした。

【0051】

(4) 硬度

硬度測定用の試料を、微小硬度計 (HYSITRON 社製 TRIBOSCOPE) を用いて測定した。測定に用いたダイヤモンド圧子は先端稜角 90 度、先端曲率半径 35～50 nm の三角錘型で、保護層に直角に当て、最大荷重 $P = 600 \mu N$ まで徐々に印加し、最大荷重到達後に荷重を 0 にまで徐々に戻す。

この時の最大荷重 P を圧子接触部の投影面積 A で除した値 P/A を硬度として算出した。圧子接触部の投影面積 A は、押し込み試験によって得られた深さ-荷重曲線のうち、徐荷曲線の初期 30% を直線に近似して外挿、深さ軸と交差する点を圧子接触部の接触深さ h とし、圧子の形状より h の関数として求められる。

なお、標準試料として、溶融石英を押し込んだ結果得られる硬さが8～10 GPaとなるよう、事前に装置を校正して測定した。

(5) 化学組成

硬度測定用試料についてC、H、N、希ガス組成をラザフォード後方散乱法を用いて調べた。

【0052】

【表1】

試料	炭化水素ガス種 流量 (ccm)	窒素 流量 (ccm)	希ガス種 流量 (ccm)	基板バイアス 電圧 (V)	投入電力 (W)
実施例1	エチレン 75	75	アルゴン 300	-500	500
実施例2	エチレン 90	60	アルゴン 300	-500	500
実施例3	エチレン 105	45	アルゴン 300	-500	500
実施例4	エチレン 120	30	アルゴン 300	-500	500
比較例1	エチレン 135	15	アルゴン 300	-500	500
比較例2	エチレン 150	0	アルゴン 300	-500	500
比較例3	エチレン 60	90	アルゴン 300	-500	500
実施例5	エチレン 90	60	アルゴン 300	-600	500
比較例4	エチレン 90	60	アルゴン 300	-500	500
比較例5	エチレン		アルゴン	-700	500

	90	60	300	-300	500
実施例 6	エチレン		アルゴン	-500	500
	90	60	500	-500	500
実施例 7	エチレン		ヘリウム	-500	500
	90	60	300		
比較例 6	エチレン			-500	500
	90	60	0		
実施例 8	メタン		アルゴン	-500	500
	150	150	300		
実施例 9	メタン		アルゴン	-500	500
	150	60	300		
実施例 10	アセチレン		アルゴン	-500	500
	60	90	300		
実施例 11	アセチレン		アルゴン	-500	500
	90	60	300		
実施例 12	エチレン		アルゴン	-500	700
	90	60	300		
実施例 13	エチレン		アルゴン	-500	300
	90	60	300		
比較例 7	水素	5	アルゴン	0	700
	10		10		
比較例 8	水素	3	アルゴン	0	700
	10		10		
比較例 9	水素	5	アルゴン	-200	700
	10	10			

【0053】

【表 2】

	各成分と含有率(atm%)				硬度	BOD1	BOD2	CSS	FDD
試料	炭素	水素	窒素	希ガス	GPa	(分)	(分)	(×1000)	(時)

実施例 1	62.0	29.5	7.4	1.1	32.7	>300	>300	>10	>300
実施例 2	66.6	29.2	3.3	0.9	36.9	>300	263	>10	>300
案施例 3	64.9	31.7	2.6	0.8	37.0	>300	243	>10	>300
実施例 4	65.9	32.7	0.7	0.7	36.5	>300	5	>10	>300
比較例 1	66.4	33.0	0	0.5	38.7	>300	2	7.8	190
比較例 2	60.6	39.0	0	0.4	40.8	28	--	1.7	259
比較例 3	60.9	28.0	9.6	1.5	28.1	>300	261	0.1	16
実施例 5	67.4	28.4	3.0	1.2	37.1	>300	>300	>100	>300
比較例 4	68.2	27.0	3.3	1.5	39.2	12		0.9	98
比較例 5	59.2	35.2	5.2	0.4	27.6	>300	2	0.5	>300
実施例 6	66.5	28.8	3.5	1.2	37.1	>300	221	>10	>300
実施例 7	63.8	30.3	4.7	1.2	30.9	>300	>300	>10	>300
比較例 6	57.2	37.5	5.3	0	29.4	74	--	0.4	3
実施例 8	60.2	32.5	6.5	0.8	28.2	>300	2	7.5	>300
実施例 9	60.6	33.5	5.2	0.7	29.1	>300	8	9.8	>300
実施例 10	66.9	25.1	7.1	0.9	34.2	>300	32	5.4	261
実施例 11	68.7	25.7	4.8	0.8	35.3	>300	55	>10	>300
実施例 12	66.1	29.6	3.4	0.9	35.4	>300	191	>10	>300
実施例 13	65.2	31.9	2.4	0.5	32.4	>300	9	7.9	290
比較例 7	57.7	30.2	12.1	0	22.2	241	--	1.5	21
比較例 8	63.7	28.8	7.5	0.4	23.6	164	--	1.2	87
比較例 9	59.1	26.4	13.8	0.7	26.1	56	--	2.6	7

【 0 0 5 4 】

上記実施例および比較例が示すように、

・エチレンと窒素の流量を変化させることによって炭素、水素、窒素、希ガスの含有率が変化し、窒素流量が少なくなると保護膜中の窒素および希ガス含有率が減少する。これに伴って保護膜の硬度は高くなるが摺動特性が低下する。これは繰り返し摺動時の摩擦係数の上昇が生じるためである。一方、窒素ガスの流量を多くしすぎると硬度が低下し、摺動特性が劣化する。これは硬度低下によって保

護膜が摩耗しやすくなるためと考えられる。

- ・基板バイアス電圧を増加させると保護膜中の希ガスの含有率が増加し、逆に基板バイアス電圧を減少させると希ガスの含有率が減少する。これらの場合、ともに摺動特性は劣化するが、希ガスの含有率が多い場合は保護膜の内部応力の増加、少ない場合は硬度低下が原因と考えられる。

- ・希ガスをアルゴンからヘリウムに変更すると摺動特性はあまり変化しないが、硬度が低下する。また希ガスを添加しないと保護膜中の水素、窒素含有率が高くなり、硬度および摺動特性がともに低下する。膜の有機性が高くなるためと考えられる。

【0055】

- ・炭化水素ガスとしてメタンを使用すると保護膜中の水素含有率が多くなり、硬度および摺動特性が低下する傾向にある。またアセチレンを使用すると逆に水素含有率が低下する傾向になる。

- ・高周波電力を変化させると希ガス含有率が若干変化し、硬度、摺動特性ともに若干低下した。

- ・反応性スパッタリング法で作製した保護膜は硬度が低く、耐久性も同様の組成のCVD成膜品と比較すると劣る。

【0056】

【発明の効果】

本発明によって作製した保護膜は高い硬度と低い摩擦係数を両立することができ、その結果、ハードディスクおよびフロッピーディスクいずれの磁気記録媒体においても優れた走行耐久性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

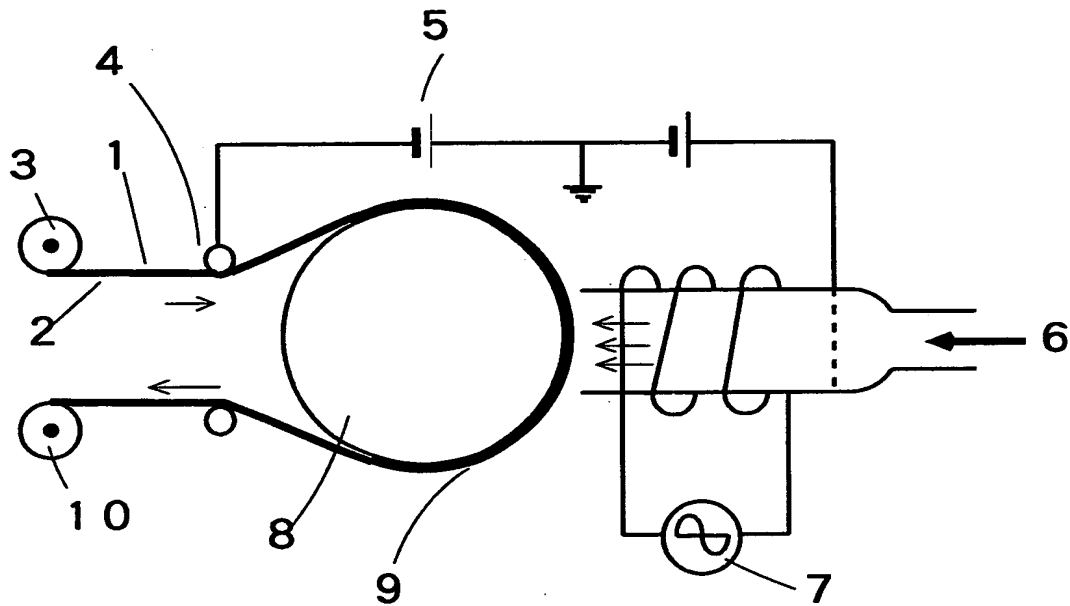
図1は高周波プラズマを利用したCVD装置の一例を説明する図である。

【符号の説明】

1…金属薄膜、2…支持体、3…ロール、4…パスローラ、5…バイアス電源、6…原料気体、7…高周波電源、8…成膜ロール、9…炭素保護膜、10…巻き取りロール

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】 高い硬度と低い摩擦係数を示す磁気記録媒体を提供する。

【課題】

【解決手段】 非磁性支持体の少なくとも一方の面に磁性膜、保護膜、潤滑膜を積層した構成の磁気記録媒体において、保護膜は水素、窒素、希ガス元素を含有する炭素膜から構成され、窒素含有率が 0.5 ～ 8.0 a t m %、希ガス元素含有率が 0.5 ～ 1.2 a t m % である磁気記録媒体。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社